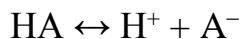


СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНО ОПРЕДЕЛЯНЕ НА ДИСОЦИАЦИОННАТА КОНСТАНТА НА ФЕНОЛФТАЛЕЙН

Фенолфталеинът е слаба органична киселина, която при определени условия се дисоциира и се установява равновесието



Дисоциационната константа K_d се определя чрез активностите на йоните и молекулите:

$$K_d = \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{A}^-}}{a_{\text{HA}}}$$

При невисоки концентрации може да се приеме, че активността a_{HA} на киселината практически е равна на концентрацията C_{HA} , т.е. :

$$K_d = \frac{a_{\text{H}^+} c_{\text{A}^-} \gamma_{\pm}}{C_{\text{HA}}}, \text{ където}$$

c_{A^-} е концентрацията на аниона; γ_{\pm} е средния активитетен коефициент.

Като приемем, че разтворът е идеален, то $\gamma_{\pm} = 1$. Отношението на

концентрациите $c_{\text{A}^-} / C_{\text{HA}}$ може да се замени с $\frac{\alpha}{(1-\alpha)}$, където α е степента

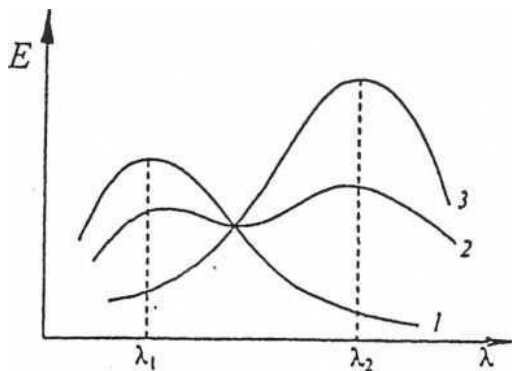
на електролитна дисоциация. Тогава след логаритмуване горното уравнение преминава в

$$\lg K_d = \lg a_{H^+} + \lg\left(\frac{\alpha}{1-\alpha}\right) \quad (2)$$

Тъй като $-\lg a_{H^+} = pH$, след заместване и прехвърляне на членовете на уравнението получаваме:

$$\lg \frac{\alpha}{1-\alpha} = \lg K_d + pH \quad (3)$$

В кисели разтвори фенолфталеинът е представен с безцветната форма НА - в такава среда $\alpha = 0$. В основна среда ($pH > 6$) α силно нараства. Настъпват изменения в структурата, свързани с поява на хромофорна група, която е отговорна за розово-виолетовия цвят на аниона A^- и за поглъщането на светлина от видимата част на спектъра. Двете форми на фенолфталейна - безцветната НА и цветният анион A^- имат различаващи се адсорбционни спектри. При облъчването им със светлина максимумите на поглъщане в спектрите им се намират при две различни дължини на вълната, т.е. те поглъщат най-добре светлина с различни дължини на вълната - фиг. 1. На тази съществена разлика в оптичните свойства на цялата молекула НА и на цветния йон A^- се основава спектрофотометричното определяне на дисоционната константа на фенолфталейна



Фиг. 1 Оптично свойства на цялата молекула НА и на Цветния йон А⁻

Крива 1 - спектър на поглъщане на фенолфталеин в кисела среда, когато $\alpha = 0$ (киселината не се дисоциира).

Крива 3 - спектър на поглъщане на фенолфталеин в силно алкална среда, когато $\alpha \rightarrow 1$, т.е. присъства само цветният анион и в спектъра ще остане само един максимум при λ_2 , който съответства на абсорбцията на аниона.

Крива 2 - спектър на поглъщане на фенолфталеин в среда с междинно pH , когато целите молекули поглъщат най-силно светлина с дължина на вълната λ_1 , а цветните йони поглъщат най-силно светлина с дължина на вълната λ_2 .

Ако алкалната среда е различно силна, например $pH \approx 9 \div 11$, то и съдържанието на цветни йони в разтворите ще бъде различно. С увеличаване на pH ще расте степента на дисоциация α , т.е. концентрацията на йоните, което се вижда от увеличаване на интензитета на оцветяване на разтворите. Това води и до увеличаване на стойността на екстинцията E като мярка на абсорбираната от разтворите светлина с една и съща дължина λ . Това ни дава основание в уравнение (3) да заместим α с E – уравнение (4):

$$\lg \frac{E}{E_m - E} = \lg K_d + pH \quad (4)$$

Тук E_m е екстинкцията на разтвора с най-високо рН, където $\alpha \approx 1$. Уравнението дава възможност да се определи K_d графично чрез измерване на екстинкцията на буферни разтвори с различно рН, съдържащи едно и също количество фенолфталеин.

ЦЕЛ НА УПРАЖНЕНИЕТО:

Да се определи λ_2 - дължината на вълната на светлината, която цветните аниони A^- на фенолфталейна поглъщат най-силно.

НЕОБХОДИМИ УРЕДИ И ПОСОБИЯ: Спектрофотометър Спекол-11, буферни разтвори с различни стойности на рН, 0.005 % р-р на фенолфталеин, пипета, статив с епруветки, бехерова чаша за дестилирана вода, филтърна хартия.

НАЧИН НА РАБОТА:

1. В епруветки с номера от 1 до 9 се приготвят следните разтвори:
 - 2.5мл от буфера със същия номер (от 1 до 9),
 - 2.5мл дестилирана вода и
 - 0.5мл 0.005% разтвор на фенолфталеин.

При приготвянето на разтворите се използват отделни пипета, като се следи взимането от буферите да става с пипета със същия номер! Епруветките са разклащат и се оставят да се хомогенизират. Интензивността на оцветяване на разтворите расте с повишаване на рН.

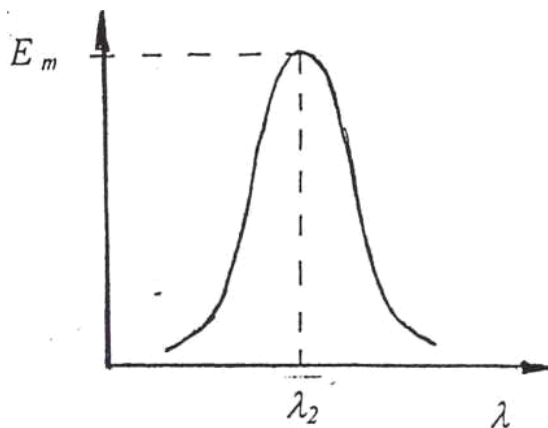
1. В епруветка № 0 се наливат 5 ml дестилирана вода и 0.5 ml разтвор на фенолфталеин. Това е “нулева” проба. Знаем, че екстинкцията се определя от абсорбираната от разтворите светлина. В нашия случай тя се поглъща

освен от цветните аниони и от недисоциирания фенолфталеин и от разтворителя. За да получим чист ефект на поглъщане от цветната съставка е необходимо да приспадне поглъщането на останалите компоненти. Това се постига, като апарата се юстира с нулевата проба, т.е. да показва за нея $E = 0$. Начин на юстиране е описан в края на упътването.

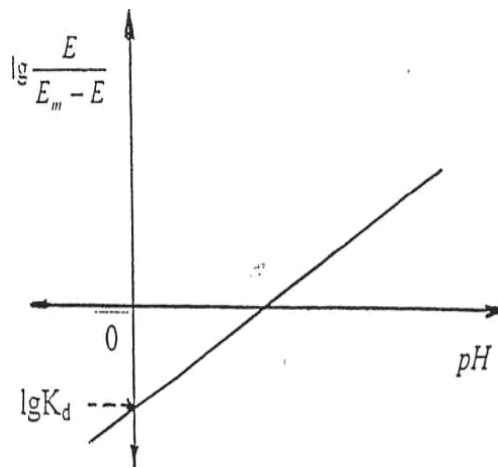
2. За да се определи λ_2 - дължината на вълната на светлината, която цветните аниони на фенолфталеина поглъщат най-силно, най-интензивно оцветеният разтвор (№ 9) се облъчва със светлина с различни дължини на вълната λ и се отчита поглъщането E . За този разтвор $E = E_m$ при $\lambda = \lambda_2$. Дължините λ се задават чрез поставяне на барабана на спектрофотометъра на съответната стойност. Започва се от 450 до 600 nm през 10 nm. За всяка стойност на дължината λ апаратът първо се юстира с нулевата проба (в едната кювета) и после се измерва E (разтвор № 9 в другата кювета). Стойностите на екстинкцията E се нанасят като функция на λ и се определя λ_2 - дължината на вълната на светлината, при която е получена максимална стойност на поглъщането E_m . Построява се зависимостта $E = f(\lambda)$ (фиг.2а).

3. При определената от предходната задача дължина на вълната λ_2 се измерват последователно екстинкциите E на всички останали цветни разтвори. Преди всяко измерване се прави юстировка с нулевата проба. Стойностите се нанасят в таблицата по-долу. Построява се зависимостта на $\lg \frac{E}{E_m - E}$ от рН по уравнение (4). Отрезът от пресичането на правата с ординатната ос представлява $\lg K_d$ - фигура 2б)

№	pH	E	$E_m - E$	$\frac{E}{E_m - E}$	$\lg \frac{E}{E_m - E}$



Фигура 2а)



Фигура 2б)

УПЪТВАНЕ ЗА РАБОТА СЪС „СПЕКОЛ-11“

1. Приборът се включва към мрежата и се натиска копчето „ ~ ”, при което започват да светят светодиодите над всички копчета, указващи режим на измерване.

2. Избира се режима на работа - в случая режим на отчитане на адсорбираната от разтворите светлина или екстинкция E. Натиска се копчето „ E ” При това започва да мига светодиода „ R ”

3. Ръчката за отваряне на блендата (най-ляво долу) се поставя в положение „ 0 ”

4. Юстирането на апарата става по следния начин:

- в едната кювета се налива нулевата проба, поставя се в едното гнездо на кюветодържателя и се придвижва на пътя на лъчите.

- с барабана (в средната част на апарата) се избира желаната дължина на вълната на светлината.

- натиска се копчето „ R ” и се изчаква да се появи показание 0.000 на дисплея на апарата. Ако това не стане, копчето „ R ” се натиска повторно.

5. Кюветата с изследвания разтвор се поставя в другото гнездо на кюветодържателя, премества се на пътя на лъчите и се отчита стойността на екстинкцията от дисплея.